

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-207183

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

B01J 27/053

B01D 53/94

B01J 23/63

B01J 27/055

(21)Application number : 09-324225

(71)Applicant : DAIHATSU MOTOR CO LTD
CATALER-KK

(22)Date of filing : 26.11.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO MARI
TANAKA HIROHISA
MATSUURA SHINJI
SATOU HIRONORI

(30)Priority

Priority number : 09319742 Priority date : 20.11.1997 Priority country : JP

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for purification of an exhaust gas which has excellent catalytic performance and in which decrease in the catalytic activity is suppressed after the catalyst is used at high temp. for a long time when palladium is used to increase the activity at low temp. (200 to 400° C).

SOLUTION: This catalyst for purification of an exhaust gas contains heat-resistant inorg. oxides, serium-based multiple oxide with deposition of palladium, and sulfates which inhibit poisoning of palladium with hydrocarbons in the exhaust gas. Preferably, the sulfates are at least one kind selected from barium sulfate, calcium sulfate, strontium sulfate, cesium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, yttrium sulfate and lanthanum sulfate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

CLAIMS	DETAILED DESCRIPTION	TECHNICAL FIELD	PRIOR ART	EFFECT OF THE INVENTION	TECHNICAL
PROBLEM	DESCRIPTION OF DRAWINGS	DRAWINGS			

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for exhaust gas purification by which it is including [a heat-resistant inorganic oxide, the cerium system multiple oxide with which palladium was supported, and the sulfate which controls that poisoning is carried out by the hydrocarbons by which palladium is contained in exhaust gas] characterized.

[Claim 2] The above-mentioned sulfate is a catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 as which at least one is chosen from a barium sulfate, a calcium sulfate, strontium sulfate, cesium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, yttrium sulfate, and the group that consists of lanthanum sulfate.

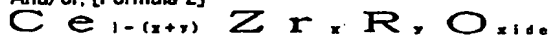
[Claim 3] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 or 2 with which noble metals are supported at least by the above-mentioned heat-resistant inorganic oxide at the part.

[Claim 4] The above-mentioned noble metals are catalysts for exhaust gas purification according to claim 3 which are platinum and/or a rhodium.

[Claim 5] The above-mentioned cerium system multiple oxide is a general formula [** 1].



And/or, [Formula 2]



It is the catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 to 4 which it is come out and expressed, and R expresses a rare earth metal, and are $0.2 \leq x \leq 0.9$, $0.2 \leq x+y \leq 0.9$, $0.15 \leq x \leq 0.7$, and $0.05 \leq y \leq 0.2$.

[Claim 6] The above-mentioned heat-resistant inorganic oxide support is a catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 to 5 which are zirconium system oxide and/or a zirconium system multiple oxide.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The invention in this application relates to the catalyst for exhaust gas purification for purifying efficiently the nitrogen oxides (NOX) contained in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, a carbon monoxide (CO), a hydrocarbon (HC), etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to purify the above-mentioned harmful matter from exhaust gas, as a catalyst used most widely, there is the so-called three way component catalyst which used noble metals, such as platinum, palladium, and a rhodium, as the active substance from the former. this three way component catalyst — NOX from — N2 A reduction reaction or CO to CO2 And it acts as a catalyst of the oxidation reaction to HC to CO2, and H2 O.

[0003] By the way, the catalyst for automobiles is in the inclination carried in the MANIBATA location near an internal combustion engine from an under floor as correspondence to the cold emission which will increase severity from now on. Therefore, since the above-mentioned three way component catalyst is put to an elevated temperature 900 degrees C or more (it is 1000 degrees C or more depending on the case) practical, the high catalytic activity under such an elevated temperature is required. On the other hand, like [immediately after an internal combustion engine starts], pre-heating of the above-mentioned internal combustion engine is fully carried out, he twists, and high catalytic activity is comparatively required of the bottom of low temperature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From such a situation, in order to raise the catalytic activity in low temperature, the catalyst for exhaust gas purification containing palladium is used. However, palladium is a rate of exhaust gas purification under gas fluctuation, and NOx under a rich ambient atmosphere. It has the fault that the rate of purification is low. NOx under a rich ambient atmosphere The thing with the low rate of purification is because poisoning of the front face of palladium is carried out with the hydrocarbon which is one of the components of exhaust gas.

[0005] Although such fault could be prevented by adding alkaline earth metal for the catalyst for exhaust gas purification, since these additives formed other catalyst components and multiple oxides at the time of an elevated temperature when alkaline earth metal was added as a carbonate or acetate, depressor effect of poisoning could not fully be acquired and it had become the cause which causes conversely rapid catalyst performance degradation.

[0006] When palladium is used so that the invention in this application may be invented under the above-mentioned circumstances and may raise the activity in low temperature (200-400 degrees C), it makes it the technical problem to offer an exhaust gas purification catalyst with the catalyst engine performance which controlled and was excellent in the catalytic activity after elevated-temperature durability falling.

[0007]

[Description of the Invention] In order to solve the above-mentioned technical problem, the following technical means are provided in the invention in this application.

[0008] That is, according to the invention in this application, the catalyst for exhaust gas purification by which it is including [a heat-resistant inorganic oxide, the cerium system multiple oxide with which palladium was supported, and the sulfate which controls that poisoning is carried out by the hydrocarbons by which palladium is contained in exhaust gas] characterized is offered.

[0009] In the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification, since the palladium which is excellent in low-temperature activity is contained, low-temperature exhaust gas, especially HC can be purified good. That is, exhaust gas, such as HC by which an internal combustion engine is discharged in the phase by which pre-heating is not fully carried out, can fully be purified by including palladium. Moreover, since the sulfate which controls that poisoning of the palladium is carried out by hydrocarbons, such as HC contained in exhaust gas, is added, it is NOX. It is avoided that the rate of purification falls. In addition, the sulfate is thermally stable in exhaust gas, since it does not pyrolyze at 1000 degrees C, other catalyst components and multiple oxides are formed and the engine performance of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification does not deteriorate.

[0010] moreover, the oxygen storage ability which this oxide has if a cerium system multiple oxide is made to support palladium — catalytic activity [palladium] — high — while being set to activity PdO, grain growth of palladium is controlled and the fall of catalytic activity can be controlled. For this reason, at the catalyst for exhaust gas purification containing the cerium system multiple oxide which carried out palladium support, it is the rate of purification and NOx of CO. The so-called CO-NOx whose rate of purification corresponds The advantage that the rate of crossing point purification is high is acquired.

[0011] It is desirable to choose at least one from the group which barium (Ba), calcium (calcium), strontium (Sr), caesium (Cs), a potassium (K), magnesium (Mg), an yttrium (Y), and the sulfate of a lanthanum (La) are mentioned,

and consists of these sulfates as a sulfate which controls poisoning by hydrocarbons. For example, since the pyrolysis of the barium sulfate is carried out in about 1200 degrees C, when the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification is carried in a MANIBATA location, it is avoided at the about temperature which the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification reaches, for example, 1000 degrees C, that poisoning of the above-mentioned noble metals will be carried out, without not carrying out a pyrolysis but degrading the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification.

[0012] As the above-mentioned heat-resistant inorganic oxide, the multiple oxide of a zirconium dioxide (ZrO_2), a zirconium dioxide, and other oxide, an alumina (aluminum $2O_3$), a silica (SiO_2), a titania (TiO_2), a magnesia (MgO), etc. can use.

[0013] It is desirable to make the part support noble metals (Rh), for example, a rhodium, and platinum (Pt) at least in order to raise catalytic activity hot [as a catalyst for exhaust gas purification] to the above-mentioned heat-resistant inorganic oxide. When using platinum and/or a rhodium in addition to palladium, as for making a heat-resistant inorganic oxide support these noble metals, it is desirable to make these live together on the same support, since platinum and a rhodium are congenial, and, on the other hand, a rhodium and palladium are because it is uncongenial as a catalyst since it is easy to alloy at an elevated temperature, and it is not desirable to make these live together on the same support. Furthermore, it is because it can control that these noble metals carry out grain growth at an elevated temperature when heat-resistant inorganic oxides, such as a zirconium dioxide, are made to support platinum and/or a rhodium.

[0014] As the above-mentioned cerium system multiple oxide, the thing containing cerium oxide and a zirconium dioxide etc. is mentioned. Namely, $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ Or what is defined by $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ Oxide is mentioned, and both sides may use in this case, using one of multiple oxides. In addition, as R, rare earth elements other than a cerium are mentioned, for example, at least one is chosen from the group which consists of an yttrium (Y), a lanthanum (La), neodymium (Nd), and an ytterbium (Yb) preferably, and it is referred to as $0.2 < x < 0.9$, $0.2 < x+y < 0.9$, $0.15 < x < 0.7$, and $0.05 < y < 0.2$. Moreover, in the cerium system multiple oxide containing cerium oxide and a zirconium dioxide, it is desirable that permutation dissolution of some cerium elements under cerium oxide crystal is carried out by the zirconium element. Here, in the multiple oxide containing R, although the atomic rate of oxygen is indicated to be "Oxide", the atomic rate is determined by the oxidation number of R, and the atomic rate of Ce and Zr in consideration of the case where the oxidation number of this of R does not correspond with the oxidation number of Ce or Zr.

[0015] The cerium system multiple oxide containing cerium oxide and a zirconium dioxide can be adjusted to a desired presentation by the well-known approach (a coprecipitation method and the alkoxide method). For example, the solution of the salt which contains rare earth elements other than a cerium in a cerium, a zirconium, and a list if needed so that it may become predetermined stoichiometry is adjusted. After adding an alkaline water solution or an organic acid to this solution and carrying out coprecipitation of a cerium, a zirconium, and the salt that contains rare earth elements if needed, [whether this coprecipitate is heat-treated and] Or the mixed alkoxide solution which contains rare earth elements a cerium, a zirconium, and if needed is adjusted, and deionized water is added to this mixed alkoxide solution, and it is made to hydrolyze and is carried out coprecipitation or by heat-treating this coprecipitate or hydrolysis generation.

[0016] The thing containing 1 - 3% of the weight of the hafnium used for general industrial use as a source of a zirconium used here may be used, in the invention in this application, it considers for convenience that a part for hafnium content is a zirconium, and presentation count is carried out.

[0017] In this case, as a salt to be used, organic salt, such as oxy-acetate besides mineral salt, such as oxy-salt acid chloride of a cerium and a zirconium, an oxy-nitrate, and an oxy-sulfate, can be used. Moreover, as a salt of rare earth elements other than a cerium, organic salt, such as mineral salt, such as a sulfate, a nitrate, a hydrochloride, and phosphate, and acetate, an oxalate, can be used. Furthermore, as an alkali water solution, an aqueous ammonia solution etc. is used and oxalic acid, a citric acid, etc. are used as an organic acid.

[0018] Moreover, as an alkoxide of a mixed alkoxide solution, a cerium, a zirconium and the methoxide of rare earth elements, ethoxide, propoxide, butoxide, etc. these ethyleneoxide addition products, etc. are used.

[0019] Furthermore, it faces heat-treating the obtained coprecipitate or hydrolysis product, and these coprecipitates or a hydrolysis product is preferably dried at about 50-200 degrees C after filtration washing for about 1 to 48 hours, and about 350-1000 degrees C of obtained dry matters are performed by calcinating at 400-700 degrees C preferably for about 1 to 12 hours.

[0020] What is necessary is to adjust the solution of the salt containing palladium, and just to heat-treat this, after infiltrating cerium system oxide in order to make the cerium system oxide obtained after baking support palladium. As a solution of a palladium salt, a nitrate water solution, a dinitrodiammine nitrate solution, a chloride water solution, etc. are used. Moreover, including about 1 - 20% of the weight of a palladium salt, heat treatment after sinking in is desirable and the solution of a palladium salt is performed by $^{**}(ing)$ at 400-700 degrees C preferably about 350-1000 degrees C further by about 50-200 degrees C for about 1 to 12 hours for about 1 to 48 hours. What is necessary is similarly, to adjust the solution of platinum and/or rhodium ***** , and just to heat-treat, after infiltrating a heat-resistant inorganic oxide into this solution in making a heat-resistant inorganic oxide support platinum and/or a rhodium.

[0021] Moreover, the approach of adding as an approach of making a sulfate living together for the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification, in case support support, such as for example, ceramic honeycomb support, is covered with the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification is mentioned. Specifically the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification (inorganic oxides, such as a cerium system multiple oxide, a zirconia, and an alumina) and a sulfate are mixed, distilled water is added, and it considers as the shape of a slurry, after soaking the above-mentioned support support in this slurry, it pulls up, and it is carried out by making it dry with an electric furnace.

[0022] Other descriptions and advantages of the invention in this application will become clearer by detailed

explanation given to below with reference to an accompanying drawing.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Next, the example of the invention in this application is explained with the example of a comparison.

[0024]

[Example 1] The palladium nitrate water solution was infiltrated so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Oxide}$) and might become 2.3 % of the weight, and after drying this, the powder of cerium system multiple oxide (a) with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. The nitric-acid rhodium water solution was infiltrated so that it might convert into a platinum element at a zirconia (ZrO_2), and it might become 1.9 % of the weight on the other hand, and it might sink in, a dinitrodiammine platinum solution might be converted into a rhodium element and it might become 1.0 % of the weight, and after drying this, the powder of zirconia (b) with which platinum and a rhodium were supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. Thus, after making obtained powder (a), powder (b), the activated alumina, the barium sulfate, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, the catalyst for exhaust gas purification of this example was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 1.8g, 75g [of cerium system multiple oxides], 1.0g [of platinum], and rhodium 0.5g, zirconia 50g, alumina 130g, and 0.1 mols of barium elements to 1l. of monolith support.

[0025]

[Example 2] The palladium nitrate water solution was sunk in so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.125}\text{Oxide}$) and might become 8.5 % of the weight, and after drying this, the powder of the cerium system multiple oxide with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. After making this powder, the activated alumina, the barium sulfate, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, the catalyst for exhaust gas purification of this example was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 7.0g, 75g [of cerium system multiple oxides], and alumina 180g, and 0.2 mols of barium elements to 1l. of monolith support.

[0026]

[Example 3] The palladium nitrate water solution was sunk in so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$) and might become 6.7 % of the weight, and after drying this, the powder of cerium system multiple oxide (a) with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. The nitric-acid rhodium water solution was sunk in, respectively so that it might convert into a platinum element at an activated alumina, and it might become 0.3 % of the weight on the other hand, and it might sink in, a dinitrodiammine platinum solution might be converted into a rhodium element and it might become 0.3 % of the weight, and after drying this, the powder of activated-alumina (b) with which platinum and a rhodium were supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. Thus, after making obtained powder (a), powder (b), the barium sulfate, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, the catalyst for exhaust gas purification of this example was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 3.6g, 50g [of cerium system multiple oxides], 0.5g [of platinum], and rhodium 0.5g, alumina 180g, and 0.2 mols of barium elements to 1l. of monolith support.

[0027]

[Example 4] The palladium nitrate water solution was sunk in so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$) and might become 4.8 % of the weight, and after drying this, the powder of cerium system multiple oxide (a) with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. After having infiltrated the nitric-acid rhodium water solution into the cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$) different from (**) so that it might convert into a platinum element and it might become 1.2 % of the weight, and it might sink in, a dinitrodiammine platinum solution might be converted into a rhodium element and it might become 1.2 % of the weight, and making it dry this, the powder of cerium system multiple oxide (b) with which platinum and a rhodium were supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. Thus, after making obtained powder (a), powder (b), the activated alumina, the barium sulfate, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, the catalyst for exhaust gas purification of this example was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 2.0g, 80g [of cerium system multiple oxides], 0.5g [of platinum], and rhodium 0.5g, alumina 170g, and 0.15 mols of barium elements to 1l. of monolith support.

[0028]

[Example 5] The palladium nitrate water solution was infiltrated so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Oxide}$) and might become 9.6 % of the weight, and after drying this, the powder of cerium system multiple oxide (a) with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. On the other hand, after having sunk the nitric-acid rhodium into zirconium system oxide ($\text{Zr}_{0.89}\text{Ce}_{0.11}\text{O}_2$) so that it might convert into a rhodium element and might become 1.6 % of the weight, and making it dry this, the powder of zirconium system oxide (b) with which the rhodium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. Thus, after making obtained powder (a), powder (b), the activated alumina, the calcium sulfate, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, the catalyst for exhaust gas purification of this example was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 8.0g, 75g [of cerium system multiple oxides], and rhodium 0.8g, alumina 100g, 50g of zirconium system oxides, and 0.3 mols of calcium elements to 1l. of monolith support.

[0029]

[Example 6] The palladium nitrate water solution was sunk in so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.6} \text{Zr}_{0.3} \text{Y}_{0.1}$ Oxide) and might become 5.1 % of the weight, and after drying this, the powder of the cerium system multiple oxide with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. After making this powder, an activated alumina, strontium sulfate, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, the catalyst for exhaust gas purification of this example was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 4.0g, 75g [of cerium system multiple oxides], and alumina 180g, and 0.2 mols of strontium elements to 1L of monolith support.

[0030]

[The example A of a comparison] The palladium nitrate water solution was sunk in so that it might convert into a palladium element at a cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.6} \text{Zr}_{0.3} \text{Y}_{0.1}$ Oxide) and might become 2.3 % of the weight, and after drying this, the powder of cerium system multiple oxide (a) with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. The nitric-acid rhodium water solution was sunk in so that it might convert into a platinum element at a zirconia (ZrO_2), and it might become 1.9 % of the weight on the other hand, and it might sink in, a dinitrodiammine platinum solution might be converted into a rhodium element and it might become 1.0 % of the weight, and after drying this, the powder of zirconia (b) with which platinum and a rhodium were supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. Thus, after making obtained powder (a), powder (b), the activated alumina, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours. Furthermore, after sinking into this catalyst and making it dry a barium acetate water solution, the catalyst for exhaust gas purification of this example of a comparison was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 1.8g, 75g [of cerium system multiple oxides], 1.0g [of platinum], and rhodium 0.5g, zirconia 50g, alumina 130g, and 0.1 mols of barium elements to 1L of monolith support.

[0031]

[The example B of a comparison] After making Seria (CeO_2), the activated alumina, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours. After sinking into this catalyst and making it dry a palladium nitrate water solution, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours, and further, after sinking in and drying a barium acetate water solution, the catalyst for exhaust gas purification of this example of a comparison was acquired by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 7.0g, Seria 75g, alumina 180g, and 0.2 mols of barium elements to 1L of monolith support.

[0032]

[The example C of a comparison] After having infiltrated the palladium nitrate water solution into the activated alumina so that it might convert into a palladium element and might become 2.0 % of the weight, and making it dry this, the powder of the activated alumina with which the palladium with which palladium was supported was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. After having made this powder, the cerium system multiple oxide ($\text{Ce}_{0.6} \text{Zr}_{0.4} \text{O}_2$), the activated alumina, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support, making barium acetate support and drying, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours. The catalyst for exhaust gas purification of this example of a comparison was acquired by sinking into this catalyst, making it dry a dinitrodiammine platinum solution, calcinating at 600 degrees C for 3 hours, sinking in, drying a nitric-acid rhodium water solution further, and calcinating at 600 degrees C for 3 hours. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 3.6g, 50g [of cerium system multiple oxides], 0.5g [of platinum], and rhodium 0.5g, alumina 180g, and 0.2 mols of barium elements to 1L of monolith support.

[0033]

[The example D of a comparison] The palladium nitrate water solution was sunk in so that it might convert into a palladium element at a zirconia (ZrO_2) and might become 5.1 % of the weight, and after drying this, the powder of a zirconia with which palladium was supported was obtained by calcinating at 600 degrees C for 3 hours. After making this powder, Seria (CeO_2), the activated alumina, and the slurry obtained by a ball mill mixing and grinding alumina sol adhere to monolith support and drying, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours, and the catalyst for exhaust gas purification of this example of a comparison was acquired. In addition, this catalyst for exhaust gas purification adheres to palladium 4.0g, Seria 75g, alumina 105g, and zirconia 75g to 1L of monolith support.

[0034]

[The performance evaluation of each catalyst] After performing a durability test about the examples 1-6 explained above and the catalyst for exhaust gas purification concerning example A-D of a comparison, it evaluated about the purification engine performance of exhaust gas.

[0035] the [durability test] displacement of 4L, and V type 8 cylinder engine — a real vehicle — carrying — a piece bank (4-cylinder) of this engine — the above — it carried out by equipping with the catalyst for exhaust gas purification formed by making it like. The cycle explained below was specifically made into 1 cycle (60 seconds), and this cycle was repeated 3000 times and performed for a total of 50 hours. As shown in drawing 1, while supplying to an engine the gaseous mixture maintained by theoretical air fuel ratio ($A/F=14.6$), i.e., a SUTOIKI condition, by feedback control for 0 - 40 seconds while it sets up so that the internal temperature of the catalyst for exhaust gas purification may become nearly 850 degrees C, and carrying out feedback to open for 40 - 44 seconds — a fuel — superfluous — injecting — a fuel — the gaseous mixture of a rich condition ($A/F=11.7$) was supplied to the engine. Moreover, blew the engine exterior to the secondary air through introductory tubing for [44 seconds -] 56 seconds from the upstream of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification, carrying out feedback to open succeedingly and supplying a fuel superfluously, it made a superfluous fuel and the superfluous secondary air react inside the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification (honeycomb support), and raised temperature. The maximum temperature at this time was 1050 degrees C. The air-fuel ratio is made into mist or the Lean condition

(A/F=14.8) between [condition / SUTOIKI] 44 second -56 to which a superfluous fuel and the secondary air are supplied. Between the last 56 second -60, air continues being supplied and it is controlled by the Lean condition (A/F=18.0). In addition, the temperature of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification was measured with the thermocouple inserted in the core of honeycomb support.

[0036] The gaseous mixture of a SUTOIKI condition was supplied to [evaluation of purification engine performance of exhaust gas] (measurement of 50% purification temperature of hydrocarbons) engine, the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification was supplied, raising the temperature of the exhaust gas discharged by combustion of this gaseous mixture at a rate of 30 degrees C / min, and temperature in case the hydrocarbon in exhaust gas is purified by the above-mentioned exhaust gas purification catalyst 50% was measured, respectively. This measurement followed each in case the space velocity (SV) of exhaust gas is 80000/h. In addition, although gaseous mixture supplied to an engine is made the abbreviation SUTOIKI condition by feedback control, its A/F value is 14.6±0.2.

[0037] (Measurement of 50% purification window width) gaseous mixture — a fuel — CO and NOX which are contained in the exhaust gas discharged when supplying this gaseous mixture to an engine and burning the supplied gaseous mixture with an engine, making it change from a rich condition to the Lean condition the rate purified by the above-mentioned honeycomb support — its it — measuring — CO and NOX Width of face of the A/F value which both sides can purify 50% or more into purification window width 50%. the supply whose purification window width can demonstrate the engine performance in which the catalyst for exhaust gas purification is fixed, this 50% — gaseous mixture — it is an index showing the size of the range of a condition. For example, it is NOX when the rate of CO purification is 50% when A/F value of the gaseous mixture supplied to an engine are 14.5 or more, and A/F value is 15.5 or less. When the rate of purification is 50% or more, A/F value of gaseous mixture set in the range of 14.5-15.5, and they are CO and NOX. Both sides can purify 50% or more, and purification window width is set to 1 (A/F) 50% in this case.

[0038] (CO-NOX Measurement of the rate of crossing point purification) gaseous mixture — a fuel, making it change from a rich condition to the Lean condition CO and NOX which are contained in the exhaust gas discharged when supplying this gaseous mixture to an engine and burning the supplied gaseous mixture with an engine Swerve and the rate purified by the above-mentioned honeycomb support is it-measured. The rate of purification in case the rate of purification of these components is in agreement was measured as a rate of crossing [CO-NOX] point purification. In addition, this measurement was performed only in the state of the engine instead of the condition of having made the engine actually carrying in an automobile. Moreover, the temperature of the exhaust gas supplied to the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification is 400 degrees C, and SV is the space velocity 80000/h. And let A/F value of the gaseous mixture supplied to an engine be A / F value±1.0 of gaseous mixture described above by feedback control.

[0039] The result of having evaluated the purification engine performance of each catalyst for the configuration of [evaluation result of purification engine performance of exhaust gas] each catalyst for exhaust gas purification to Table 1 is shown in Table 2.

[0040]

[Table 1]

	添加土類の担持量 (mol/L-触媒)	添加土類の担持量 (g/L-触媒)	バジルの担持量 (g/L-触媒)	バジルの担持剤	セリウム複合酸化物の組成	セリウム複合酸化物の担持量 (g/L-触媒)	白金バジルの担持量 (Pt-Rh/g-L-触媒)	白金バジルの担持剤	添加土類の担持量 (g/L-触媒)	ジルコニアの担持量 (g/L-触媒)
実施例 1	硫酸バジル	0.1	1.8	セリウム複合酸化物	Ce _{0.8} Zr _{0.3} Y _{0.1} Oxide	75	1.0-0.5	ジルコニア ZrO ₂	130	50
実施例 2	硫酸バジル	0.2	7.0	セリウム複合酸化物	Ce _{0.5} Zr _{0.35} Y _{0.15} Oxide	75	なし	なし	180	なし
実施例 3	硫酸バジル	0.2	3.6	セリウム複合酸化物	Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	50	0.5-0.5	アルミナ	180	なし
実施例 4	硫酸バジル	0.15	2.0	セリウム複合酸化物	Ce _{0.65} Zr _{0.3} Y _{0.05} Oxide	80	0.5-0.5	セリウム複合酸化物	170	なし
実施例 5	硫酸バジル	0.3	8.0	セリウム複合酸化物	Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} Oxide	75	0-0.8	ジルコニア Zr _{0.85} Ce _{0.15} O ₂	100	50
実施例 6	硫酸バジル	0.2	4.0	セリウム複合酸化物	Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} Oxide	75	なし	なし	180	なし
比較例 A	酢酸バジル	0.1	1.8	セリウム複合酸化物	Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} Oxide	75	1.0-0.5	ジルコニア	130	50
比較例 B	酢酸バジル	0.3	7.0	含浸	CeO ₂	75	なし	なし	180	なし
比較例 C	酢酸バジル	0.2	3.6	アルミナ	Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	50	0.5-0.5	含浸	180	なし
比較例 D	なし	なし	4.0	ジルコニア	CeO ₂	75	なし	ジルコニア	105	75

[0041]

[Table 2]

	炭化水素 50%浄化 温度 (°C)	50%浄化 ウインドウ幅 (A/F)	CO-NO _x 加減点 浄化率 (%)
実施例1	320	1.3	93
実施例2	310	0.9	92
実施例3	312	1.0	91
実施例4	319	1.2	94
実施例5	302	1.1	92
実施例6	323	0.8	90
比較例A	336	1.1	84
比較例B	365	0.4	74
比較例C	335	0.6	81
比較例D	360	0.4	72

[0042]

[Effect of the Invention] By carrying out fixed support of the palladium alternatively to a cerium system multiple oxide, the catalyst for exhaust gas purification of the invention in this application controls degradation of palladium, and has a good window so that clearly from Table 2. Furthermore, by adding a sulfate, after elevated-temperature durability controlled that a catalyst deteriorated by products, such as a multiple oxide, controlled HC adsorption poisoning of palladium, and has maintained the good catalyst engine performance. CO-NOX under the conditions that the amplitude is big (under the condition, on which A/F value is changed sharply) ** with the good catalyst engine performance of the catalyst for exhaust gas purification of the invention in this application was proved so that the rate of crossing point purification might be represented with a good thing. Moreover, it was checked that the low-temperature activity which begins to more Purify exhaust gas immediately after engine starting early is also good.

[0043] Thus, the catalyst for exhaust gas purification concerning the invention in this application can demonstrate the high catalyst engine performance also in a low-temperature region (200-400 degrees C) while maintaining high catalytic activity after being put to the bottom of the severe condition of a pyrosphere (before or after 1000 degrees C). That is, according to the invention in this application, even if carried in a MANIBATA location as if exhaust gas can be purified good from immediately after engine starting, the catalyst for exhaust gas purification which can maintain the high purification engine performance can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing for explaining the durability test conditions of a catalyst.

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-207183

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 27/053	Z A B	B 0 1 J 27/053 Z A B A
B 0 1 D 53/94		27/055 A
B 0 1 J 23/63		B 0 1 D 53/36 1 0 4 A
27/055		B 0 1 J 23/56 3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-324225
(22)出願日 平成9年(1997)11月26日
(31)優先権主張番号 特願平9-319742
(32)優先日 平9(1997)11月20日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002967
ダイハツ工業株式会社
大阪府池田市ダイハツ町1番1号
(71)出願人 000104607
株式会社キャタラー
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
(72)発明者 山本 真里
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン
ター内
(74)代理人 弁理士 吉田 裕 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 低温(200~400℃)での活性を高めるべくパラジウムを用いた場合において、高温耐久後の触媒活性が低下することを抑制し、優れた触媒性能を持つ排気ガス浄化触媒を提供する。。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒において、耐熱性無機酸化物と、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、パラジウムが排気ガス中に含まれる炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩とを含ませた。好ましくは、上記硫酸塩として、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸セシウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸イットリウム、および硫酸ランタンからなる群より少なくとも1つが選ばれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性無機酸化物と、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、パラジウムが排気ガス中に含まれる炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩とを含むこと特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記硫酸塩は、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸セシウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸イットリウム、および硫酸ランタンからなる群より少なくとも1つが選ばれる、請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記耐熱性無機酸化物には、少なくともその一部に貴金属が担持されている、請求項1または2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記貴金属は、白金および/またはロジウムである、請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記セリウム系複合酸化物は、一般式【化1】



および/または、

【化2】



で表され、

Rは希土類金属を表し、 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 0.9$ 、 $0.15 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ である、請求項1ないし4のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記耐熱性無機酸化物担体は、ジルコニウム系酸化物および/またはジルコニウム系複合酸化物である、請求項1ないし5のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、および炭化水素(HC)などを効率よく浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】排気ガスから上記有害物質を浄化するために従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、 NO_x から N_2 への還元反応、あるいは CO から CO_2 および HC から CO_2 、 H_2O への酸化反応の触媒として作用するものである。

【0003】ところで、自動車用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下からより内燃機関に近いマニファスト位置に搭載される傾向にある。そのため、上記三元触媒は、実用的には、例えば9

00℃以上(場合によっては1000℃以上)の高温に曝されることもあり、このような高温下における高い触媒活性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、上記内燃機関が十分に暖気されていない比較的低温下においても、高い触媒活性が要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような事情から、低温での触媒活性を向上させるためにパラジウムを含んだ排気ガス浄化用触媒が使用されている。ところが、パラジウムは、ガス変動下での排気ガス浄化率や、リッチ雰囲気下での NO_x の浄化率が低いといった欠点を有する。リッチ雰囲気下での NO_x の浄化率が低いのは、排気ガスの成分の一つである炭化水素によってパラジウムの表面が被毒されるためである。

【0005】このような不具合は、アルカリ土類金属を排気ガス浄化用触媒に添加することによって防止することができるが、アルカリ土類金属を炭酸塩や酢酸塩として添加した場合には、これらの添加物が高温時に他の触媒成分と複合酸化物を形成してしまうので、被毒の抑制効果を十分に得られなかったり、逆に急激な触媒性能の低下を引き起す原因となっていた。

【0006】本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、低温(200~400℃)での活性を高めるべくパラジウムを用いた場合において、高温耐久後の触媒活性が低下することを抑制し、優れた触媒性能を持つ排気ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

【0007】

【発明の開示】上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

【0008】すなわち、本願発明によれば、耐熱性無機酸化物と、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、パラジウムが排気ガス中に含まれる炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩とを含むこと特徴とする、排気ガス浄化用触媒が提供される。

【0009】上記排気ガス浄化用触媒においては、低温活性に優れるパラジウムが含まれているので、低温排気ガス、特に HC を良好に浄化することができる。すなわち、パラジウムを含むことによって内燃機関が十分に暖気されていない段階において排出される HC などの排気ガスを十分に浄化することができる。また、パラジウムが排気ガス中に含まれる HC などの炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩が添加されているので、 NO_x 浄化率が低下してしまうことが回避されている。加えて、硫酸塩は、排気ガス中で熱的に安定であり、1000℃では熱分解してしまうこともないので、他の触媒成分と複合酸化物を形成して上記排気ガス浄化用触媒の性能が劣化してしまうこともない。

【0010】また、パラジウムをセリウム系複合酸化物に担持させれば、この酸化物が有する酸素ストレージ能

により、パラジウムが触媒活性が高活性なPdOになるとともに、パラジウムの粒成長が抑制されて触媒活性の低下を抑制することができる。このため、パラジウム担持させたセリウム系複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒では、COの浄化率とNO_xの浄化率が一致する、いわゆるCO-NO_xクロス点浄化率が高いといった利点が得られる。

【0011】炭化水素類による被毒を抑制する硫酸塩としては、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、イットリウム(Y)、およびランタン(La)の硫酸塩が挙げられ、これらの硫酸塩からなる群から少なくとも1つを選択するのが好ましい。たとえば硫酸バリウムは、1200℃程度において熱分解されるので、上記排気ガス浄化用触媒がマニパータ位置に搭載された場合に上記排気ガス浄化用触媒が達する温度、たとえば1000℃程度では熱分解されず、上記排気ガス浄化用触媒を劣化させることなく、上記貴金属が被毒されてしまうことが回避されている。

【0012】上記耐熱性無機酸化物としては、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化ジルコニウムと他の酸化物との複合酸化物、アルミナ(Al₂O₃)、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、マグネシア(MgO)などが用いることができる。

【0013】上記耐熱性無機酸化物には、排気ガス浄化用触媒としての高温における触媒活性を高めるべく、少なくともその一部に貴金属、たとえばロジウム(Rh)やプラチナ(Pt)を担持させるのが好ましい。パラジウムに加えて、プラチナおよび/またはロジウムを使用する場合に、これらの貴金属を耐熱性無機酸化物に担持させるのは、プラチナとロジウムとは、相性が良いために、これらを同一の担体上に共存させることが好ましく、一方、ロジウムとパラジウムとは、高温では合金化しやすいために触媒としては相性が悪く、これらを同一の担体上に共存させることが好ましくないからである。さらには、プラチナおよび/またはロジウムを酸化ジルコニウムなどの耐熱性無機酸化物に担持させた場合には、これらの貴金属が高温で粒成長してしまうことを抑制することができるからである。

【0014】上記セリウム系複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むものなどが挙げられる。すなわち、Ce_{1-x}Zr_xO₃またはCe_{1-(x+y)}Zr_xR_yO₃で定義されるものが挙げられ、この場合、いずれか一方の複合酸化物を用いても、また双方とも用いてもよい。なお、Rとしては、たとえばセリウム以外の希土類元素が挙げられ、好ましくはイットリウム(Y)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、イッテルビウム(Yb)からなる群より少なくとも1つが選択され、0.2 ≤ a ≤ 0.9、0.2 ≤ x + y ≤ 0.9、0.15 ≤ x ≤ 0.7、0.05 ≤ y ≤

0.2とされる。また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物においては、酸化セリウム結晶中のセリウム元素の一部がジルコニウム元素で置換固溶されていることが好ましい。ここで、Rを含む複合酸化物においては、酸素の原子割合が「O_{3.0}」と記載されているが、これはRの酸化数がCeやZrの酸化数と一致しない場合を考慮したものであり、その原子割合はRの酸化数やCeおよびZrの原子割合によって決定される。

【0015】酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物は、公知の方法(共沈法やアルコキシド法)により所望の組成に調整することができる。たとえば、所定の化学量論比となるようにセリウム、ジルコニウム、並びに必要なに応じてセリウム以外の希土類元素を含む塩の溶液を調整して、この溶液にアルカリ性水溶液、あるいは有機酸を加え、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理するか、あるいは、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む混合アルコキシド溶液を調整し、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて、共沈あるいは加水分解させて、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより行われる。

【0016】ここで用いるジルコニウム源としては、一般の工業的用途に用いられる1~3重量%のハフニウムを含んだものでよく、本願発明では便宜上、ハフニウム含有分をジルコニウムとみなして組成計算している。

【0017】この場合、用いる塩としては、セリウム、ジルコニウムのオキシ塩酸塩、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩などの無機塩の他、オキシ酢酸塩などの有機塩を使用することができる。また、セリウム以外の希土類元素の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を用いることができる。さらに、アルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液などが用いられ、有機酸としては、シュウ酸、クエン酸などが用いられる。

【0018】また、混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、セリウム、ジルコニウム、および希土類元素のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどやこれらのエチレンオキサイド付加物などが用いられる。

【0019】さらに、得られた共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理するに際しては、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、好ましくは約50~200℃で約1~48時間乾燥し、得られた乾燥物を約350~1000℃、好ましくは400~700℃で約1~12時間焼成することにより行う。

【0020】焼成後に得られたセリウム系酸化物にパラジウムを担持させるには、パラジウムを含む塩の溶液を調整して、これをセリウム系酸化物を含浸させた後に熱

処理すればよい。パラジウム塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、ジニトロジアンミン硝酸塩溶液、塩化物水溶液などが用いられる。また、パラジウム塩の溶液は、約1~20重量%のパラジウム塩を含み、含浸後の熱処理は、好ましくは約50~200℃で約1~48時間、さらに約350~1000℃、好ましくは400~700℃で約1~12時間成することにより行う。同様に、耐熱性無機酸化物にプラチナおよび/またはロジウムを担持させる場合には、プラチナおよび/またはロジウムを含む塩の溶液を調整して、この溶液に耐熱性無機酸化物を

含浸させた後に熱処理すればよい。
【0021】また、上記排気ガス浄化用触媒に硫酸塩を共存させる方法としては、上記排気ガス浄化用触媒によって、たとえばセラミックハニカム担体などの支持担体を被覆する際に添加する方法が挙げられる。具体的には、上記排気ガス浄化用触媒（セリウム系複合酸化物、ジルコニアおよびアルミナなどの無機酸化物）と硫酸塩とを混合して蒸留水を加えてスラリー状とし、このスラリーに上記支持担体を漬け込んだ後に引き上げ、電気炉にて乾燥させることにより行われる。

【0022】本願発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によって、より明らかとなろう。

【0023】

【発明の実施の形態】次に、本願発明の実施例を比較例とともに説明する。

【0024】

【実施例1】セリウム系複合酸化物 ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{1.15}$) にパラジウム元素に換算して2.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物 (ア) の粉末を得た。一方、ジルコニア (ZrO_2) に白金元素に換算して1.9重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニア (イ) の粉末を得た。このようにして得られた粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.8g、セリウム系複合酸化物75g、白金1.0g、ロジウム0.5g、ジルコニア50g、アルミナ130g、およびバリウム元素0.1molが付着されている。

【0025】

【実施例2】セリウム系複合酸化物 ($Ce_{0.8}Zr$

$_{0.2}Y_{0.15}O_{1.15}$) にパラジウム元素に換算して

8.5重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム7.0g、セリウム系複合酸化物75g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

【0026】

【実施例3】セリウム系複合酸化物 ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$) にパラジウム元素に換算して6.7重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物 (ア) の粉末を得た。一方、活性アルミナに白金元素に換算して0.3重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.3重量%となるように硝酸ロジウム水溶液をそれぞれ含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持された活性アルミナ (イ) の粉末を得た。このようにして得られた粉末 (ア)、粉末 (イ)、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム3.6g、セリウム系複合酸化物50g、白金0.5g、ロジウム0.5g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

【0027】

【実施例4】セリウム系複合酸化物 ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}Y_{0.05}O_{1.05}$) にパラジウム元素に換算して4.8重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物 (ア) の粉末を得た。(ア)とは別のセリウム系複合酸化物 ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}Y_{0.05}O_{1.05}$) に、白金元素に換算して1.2重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.2重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物 (イ) の粉末を得た。このようにして得られた粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリ

ス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム2.0g、セリウム系複合酸化物80g、白金0.5g、ロジウム0.5g、アルミナ170g、およびバリウム元素0.15molが付着されている。

【0028】

【実施例5】セリウム系複合酸化物 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.4}$) にパラジウム元素に換算して9.6重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物 (ア) の粉末を得た。一方、ジルコニウム系酸化物 ($\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$) に、ロジウム元素に換算して1.6重量%となるように硝酸ロジウムを含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってロジウムが担持されたジルコニウム系酸化物 (イ) の粉末を得た。このようにして得られた粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、硫酸カルシウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム8.0g、セリウム系複合酸化物75g、ロジウム0.8g、アルミナ100g、ジルコニウム系酸化物50g、およびカルシウム元素0.3molが付着されている。

【0029】

【実施例6】セリウム系複合酸化物 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.4}$) にパラジウム元素に換算して5.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、硫酸ストロンチウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム4.0g、セリウム系複合酸化物75g、アルミナ180g、およびストロンチウム元素0.2molが付着されている。

【0030】

【比較例A】セリウム系複合酸化物 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.4}$) にパラジウム元素に換算して2.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物 (ア) の粉末を得た。一方、ジルコニア (ZrO_2) に白金元素

に換算して1.9重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニア (イ) の粉末を得た。このようにして得られた粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。さらに、この触媒に酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.8g、セリウム系複合酸化物75g、白金1.0g、ロジウム0.5g、ジルコニア50g、アルミナ130g、およびバリウム元素0.1molが付着されている。

【0031】

【比較例B】セリア (CeO_2)、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。この触媒に、硝酸パラジウム水溶液を含浸し、乾燥させた後に600℃で3時間焼成し、さらに、酢酸バリウム水溶液を含浸して乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム7.0g、セリア75g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

【0032】

【比較例C】活性アルミナに、パラジウム元素に換算して2.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたパラジウムが担持された活性アルミナの粉末を得た。この粉末、セリウム系複合酸化物 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$)、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて酢酸バリウムを担持させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。この触媒に、ジニトロジアンミン白金溶液を含浸して乾燥させ600℃で3時間焼成し、さらに、硝酸ロジウム水溶液を含浸して乾燥させ600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム3.6g、セリウム系複合酸化物50g、白金0.5g、ロジウム0.5g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

【0033】

【比較例D】ジルコニア (ZrO_2) にパラジウム元素

に換算して5.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたジルコニアの粉末を得た。この粉末、セリア(CeO_2)、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成して本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム4.0g、セリア75g、アルミナ105g、およびジルコニア75gが付着されている。

【0034】

【各触媒の性能評価】以上に説明した実施例1～6、および比較例A～Dに係る排気ガス浄化用触媒について、耐久試験を行なった後に、排気ガスの浄化性能について評価した。

【0035】【耐久試験】排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク(4気筒)に上記ようにして形成された排気ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(60秒)とし、このサイクルを3000回繰り返して計50時間行なった。図1に示すように、0～40秒の間はフィードバック制御によって理論空燃比($A/F=14.6$)、すなわちストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒の内部温度が850℃近辺となるように設定し、40～44秒の間はフィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態($A/F=11.7$)の混合気をエンジンに供給した。また、44秒～56秒の間は、引き続きフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したまま上記排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで上記排気ガス浄化用触媒(ハニカム担体)内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。このときの最高温度は1050℃であった。過剰燃料と二次空気が供給される44秒～56秒の間は、空燃比はストイキ状態よりもややリーン状態($A/F=14.8$)とされている。最後の56秒～60秒の間は、空気が供給され続けてリーン状態($A/F=18.0$)に制御されている。なお、上記排気ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

【0036】【排気ガスの浄化性能の評価】(炭化水素50%浄化温度の測定)エンジンにストイキ状態の混合気を供給し、この混合気の燃焼によって排出される排気*

*ガスの温度を30℃/minの割合で上昇させつつ上記排気ガス浄化用触媒に供給して、上記排気ガス浄化触媒によって排気ガス中の炭化水素が50%浄化されるときに温度をそれぞれ測定した。この測定は、排気ガスの空間速度(SV)が8000/hの場合のそれぞれについて行った。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって略ストイキ状態とされているが、そのA/F値は14.6±0.2である。

【0037】(50%浄化ウインドウ幅の測定)混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排気ガス中に含まれるCOおよび NO_x が上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、COおよび NO_x の双方ともに50%以上浄化できるA/F値の幅を50%浄化ウインドウ幅とした。この50%浄化ウインドウ幅は、排気ガス浄化用触媒が一定の性能を発揮できる供給混合気状態の範囲の広さを表す指標である。たとえば、エンジンに供給される混合気のA/F値が14.5以上のときにCO浄化率が50%であり、A/F値が15.5以下のときに NO_x 浄化率が50%以上である場合には、混合気のA/F値が14.5～15.5の範囲においてCOおよび NO_x の双方とも50%以上浄化することができ、この場合には、50%浄化ウインドウ幅は1(A/F)となる。

【0038】($\text{CO}-\text{NO}_x$ クロス点浄化率の測定)混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排気ガス中に含まれるCOおよび NO_x が上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致するときの浄化率を $\text{CO}-\text{NO}_x$ クロス点浄化率として測定した。なお、この測定は、エンジンを自動車に実際に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行った。また、上記排気ガス浄化用触媒に供給される排気ガスの温度は400℃であり、その空間速度SVは8000/hである。そして、エンジンに供給される混合気のA/F値は、フィードバック制御によって上記した混合気のA/F値±1.0とされている。

【0039】【排気ガスの浄化性能の評価結果】各排気ガス浄化用触媒の構成を表1に、各触媒の浄化性能を評価した結果を表2に示す。

【0040】

【表1】

	アルカリ土類の担持量 (mol/L-触媒)	パラジウムの担持量 (g/L-触媒)	パラジウムの担持剤	セリウム複合酸化物の組成	セリウム複合酸化物の担持量 (g/L-触媒)	白金の担持量 (Pt-Rh/g-L-触媒)	白金の担持剤	パラジウムの担持量 (g/L-触媒)	セリウム複合酸化物の担持量 (g/L-触媒)
実施例1	硫酸バリウム	0.1	1.8	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_x$	75	1.0-0.5	ジルコニア ZrO_2	130 50
実施例2	硫酸バリウム	0.2	7.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.5}Zr_{0.35}Y_{0.05}O_x$	75	なし	なし	180 なし
実施例3	硫酸バリウム	0.2	3.6	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	50	0.5-0.5	アルミナ	180 なし
実施例4	硫酸バリウム	0.15	2.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.65}Zr_{0.3}Y_{0.05}O_x$	80	0.5-0.5	セリウム複合酸化物	170 なし
実施例5	硫酸カルシウム	0.3	8.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_x$	75	0-0.8	ジルコニア $Zr_{0.85}Ce_{0.15}O_2$	100 50
実施例6	硫酸ストロンチウム	0.2	4.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_x$	75	なし	なし	180 なし
比較例A	酢酸バリウム	0.1	1.8	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_x$	75	1.0-0.5	ジルコニア	130 50
比較例B	酢酸バリウム	0.3	7.0	含浸	CeO_2	75	なし	なし	180 なし
比較例C	酢酸バリウム	0.2	3.6	アルミナ	$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	50	0.5-0.5	含浸	180 なし
比較例D	なし	なし	4.0	ジルコニア	CeO_2	75	なし	ジルコニア	105 75

【0041】

【表2】

	炭化水素 50%浄化 温度 (°C)	50%浄化 ウインドウ幅 (A/F)	CO-NO _x クロス点 浄化率 (%)
実施例1	320	1.3	93
実施例2	310	0.9	92
実施例3	312	1.0	91
実施例4	319	1.2	94
実施例5	302	1.1	92
実施例6	323	0.8	90
比較例A	336	1.1	84
比較例B	365	0.4	74
比較例C	335	0.6	81
比較例D	360	0.4	72

【0042】

【発明の効果】表2から明らかなように、本願発明の排気ガス浄化用触媒は、パラジウムをセリウム系複合酸化物に選択的に固定担持することにより、パラジウムの劣*

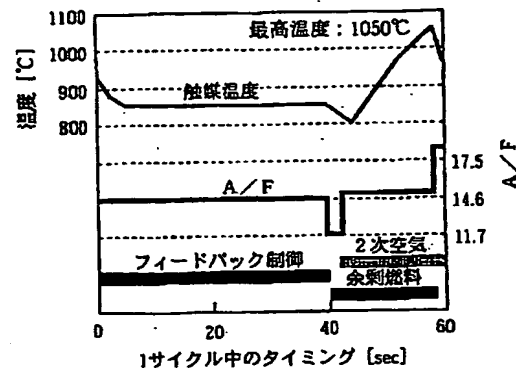
*化を抑制し、良好なウインドウをもっている。さらに、硫酸塩を添加することによって、高温耐久後も複合酸化物などの生成物により触媒が劣化することを抑制し、パラジウムのHC吸着被毒を抑制し、良好な触媒性能を維持できた。振幅の大きな条件下 (A/F値が大きく変動する条件下) でのCO-NO_xクロス点浄化率が良好なことで代表されるように、本願発明の排気ガス浄化用触媒の触媒性能が良好であることが証明された。また、エンジン始動直後に、より早く排気ガスの浄化を始める低温活性も良好であることが確認された。

【0043】このように、本願発明に係る排気ガス浄化用触媒は、高温域 (1000℃前後) の過酷条件下に曝された後においても高い触媒活性を維持しているとともに、低温域 (200~400℃) においても高い触媒性能を発揮することができる。すなわち、本願発明によれば、エンジン始動直後から排気ガスを良好に浄化できるとともに、マニバータ位置に搭載しても高い浄化性能を維持することができる排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒の耐久試験条件を説明するための図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン
ター内

(72)発明者 松浦 慎次

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 容規

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内